

Molekulardynamische Simulation von Phasenübergängen und Strömungen in nanoskaligen Kanälen



Teilprojekt A.1

Martin Horsch, Jadran Vrabec, Hans Hasse

11. Oktober 2007

Seminar des DFG-Sonderforschungsbereichs 716

Gliederung

- Phasenübergänge
 - Nanoskalige Tropfen
 - Oberflächenspannung gekrümmter Phasengrenzflächen
 - Ergebnisse molekularer Simulationen

- Strömungen und nanoskalige Kanäle
 - Erweiterung eines Molekulardynamikprogramms
 - Szenario: Couetteströmung von CO₂ durch Graphitplatten

- Fazit

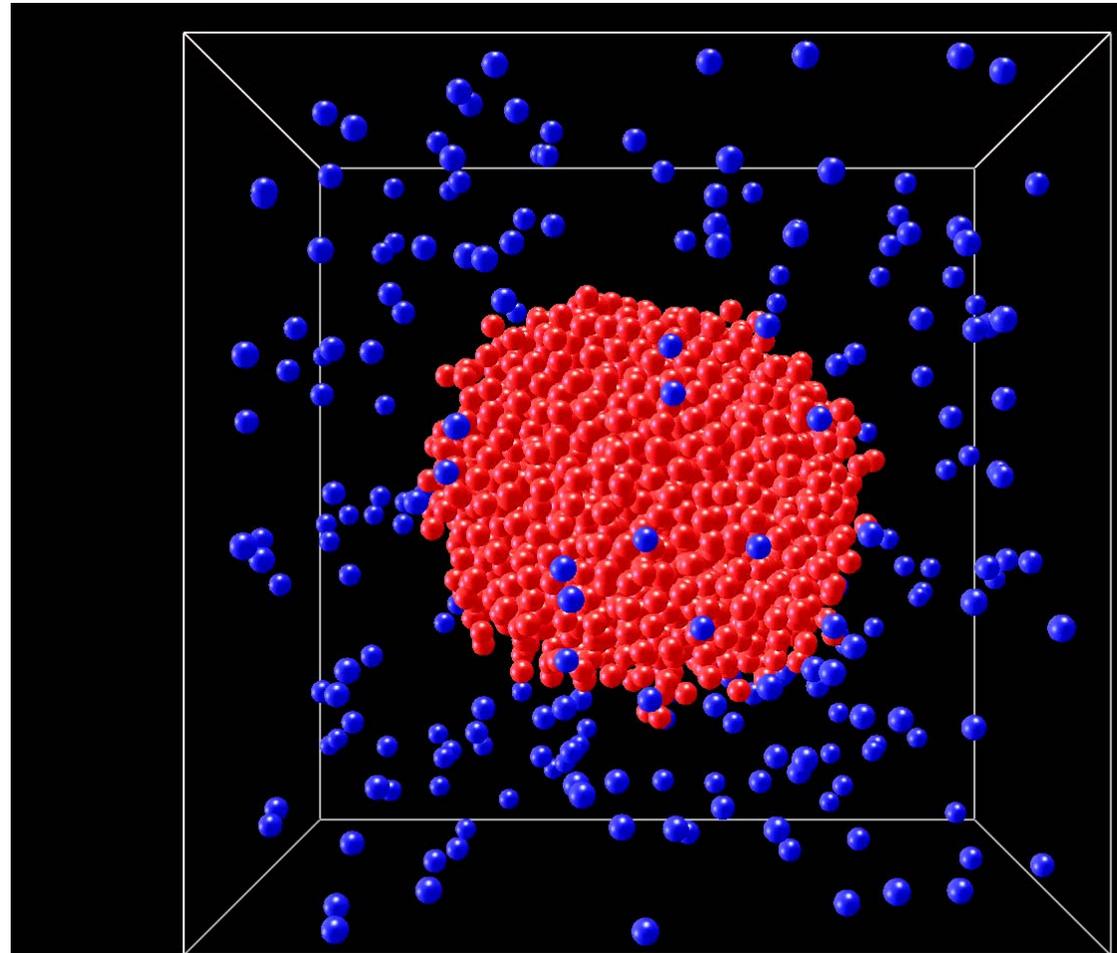
Nanoskalige Tropfen

Tropfen im Gleichgewicht mit übersättigtem Dampf

- Äquilibrierung von Flüssigkeit und Dampf
- Einsetzung eines Tropfens in den Dampf
- Simulation des kanonischen Ensemble

Modellierung realer Fluide

- Methan (LJ)
- Ethan (2CLJQ)
- CO₂ (2CLJQ)



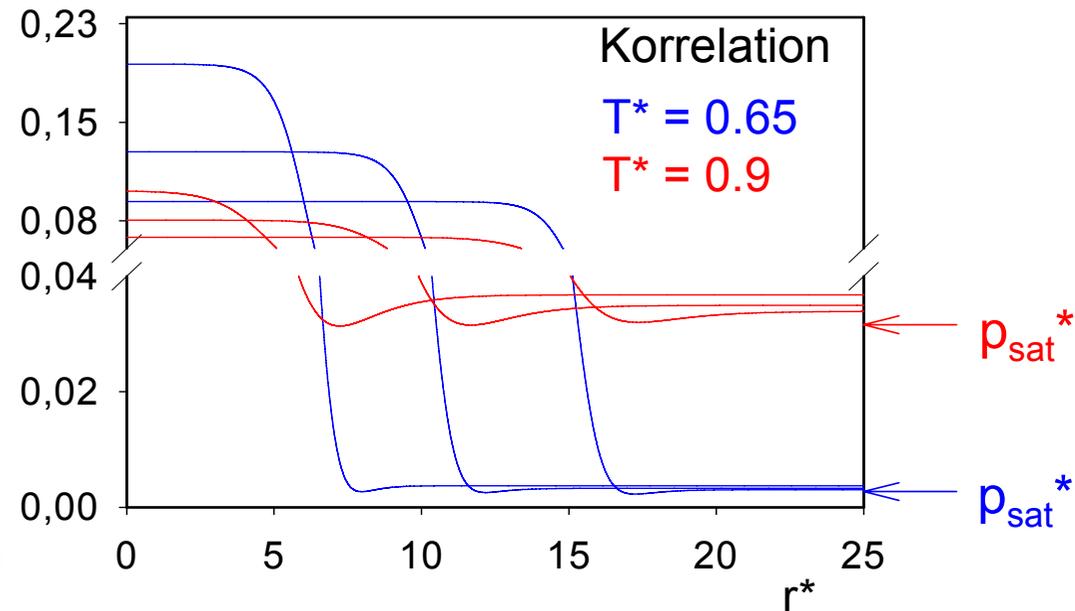
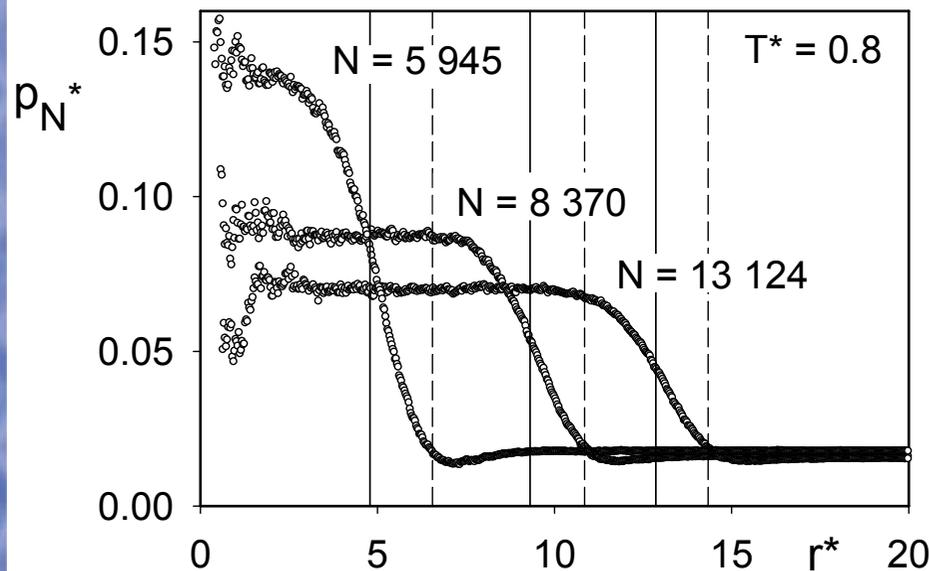
Normaldruckprofil

Orthogonal zur Phasengrenzfläche wirkender Druck

--- Gibbs-Absorptionsradius

— Laplace-Radius

$$p_N^*(r^*) = \frac{1}{2} \cdot (p_l^* + p_v^*) - \frac{1}{2} \cdot (p_l^* + p_0^*) \tanh\left(\frac{2}{D_l^*}(r^* - r_l^*)\right) + \frac{1}{2} \cdot (p_v^* - p_0^*) \tanh\left(\frac{2}{D_v^*}(r^* - r_v^*)\right)$$

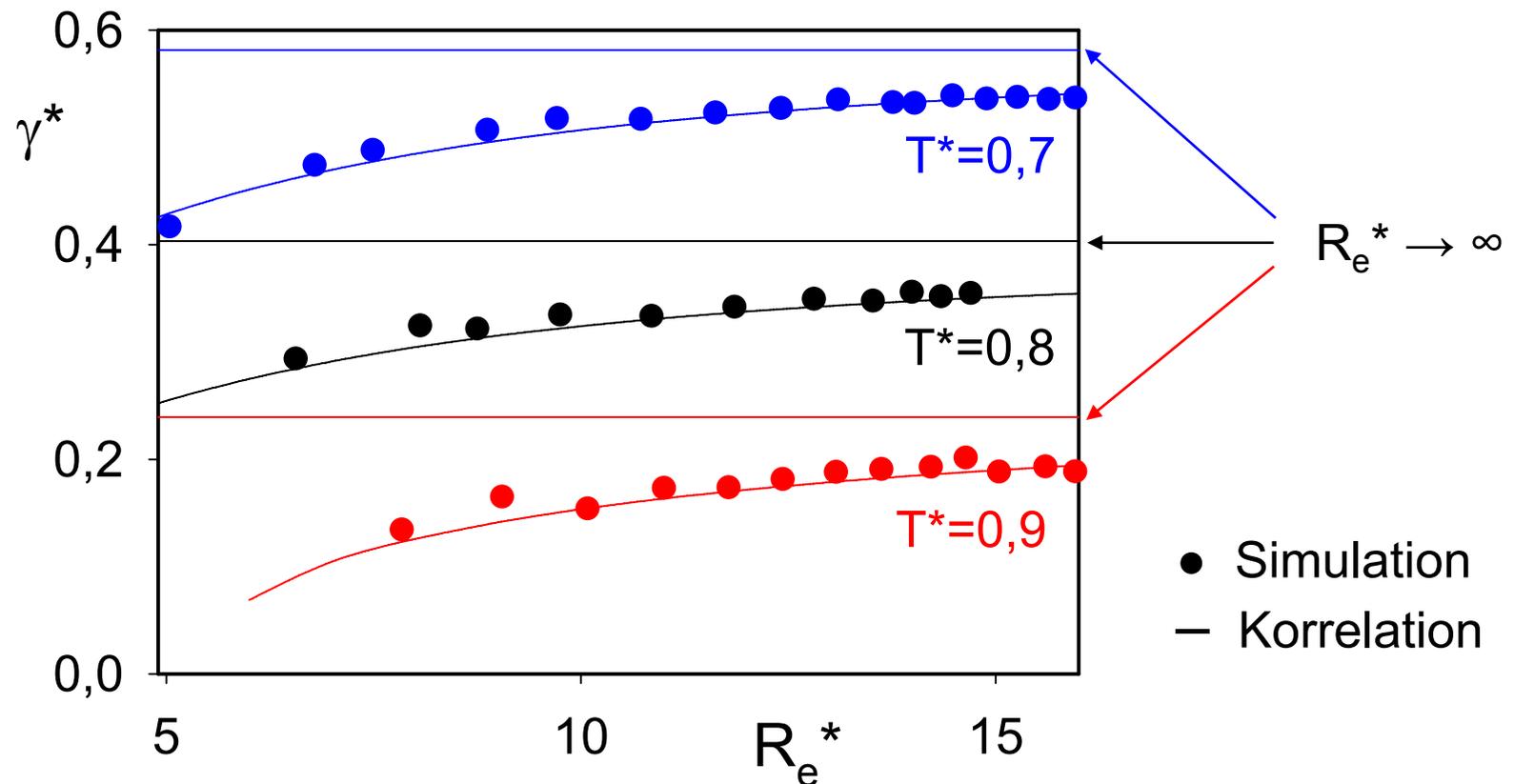


Lennard-Jones-Fluid, bei $r_c = 2,5 \sigma$ stetig abgeschnittenes Potential

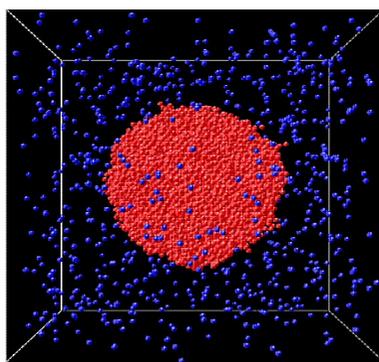
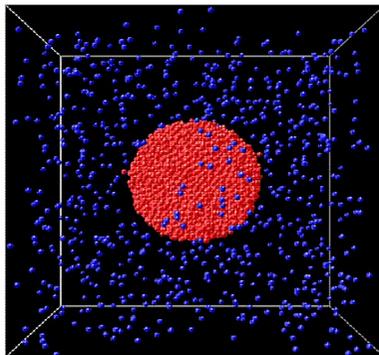
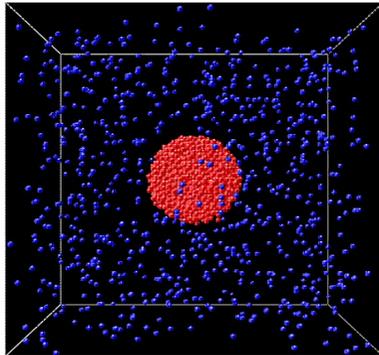
Oberflächenspannung des LJ-Fluids

Berechnung der Oberflächenspannung aus dem Normaldruckprofil:

$$\gamma^{*3} = -\frac{1}{8}(p_l^* - p_v^*)^2 \int_0^\infty r^{*3} \frac{dp_N^*(r^*)}{dr^*} dr^*$$



Kondensation: Bestimmung der kritischen Größe

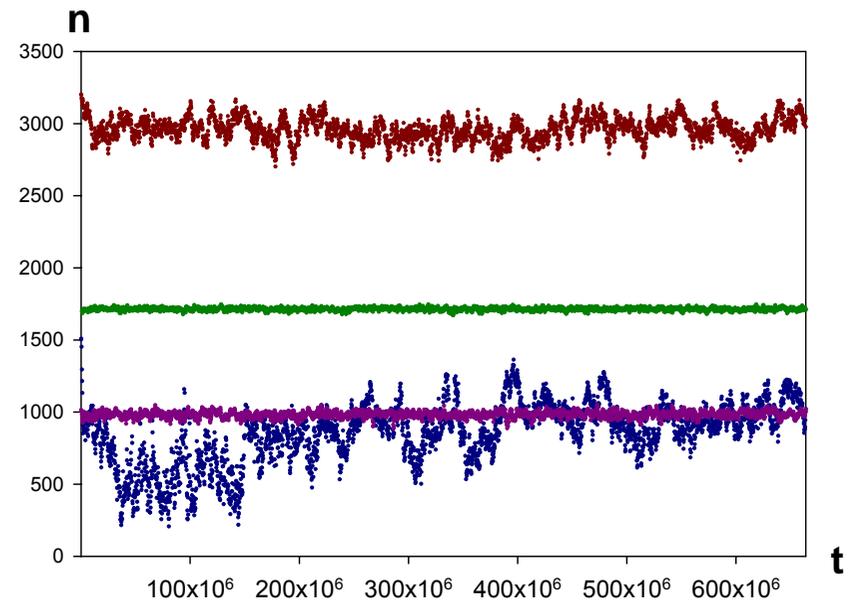


Anwendung auf Nukleation im übersättigten Dampf

LJ-Fluid

bei $r_c = 2,50 \sigma$
 stetig abgeschnittenes
 Potential

$$T = 1,00 \varepsilon / k$$



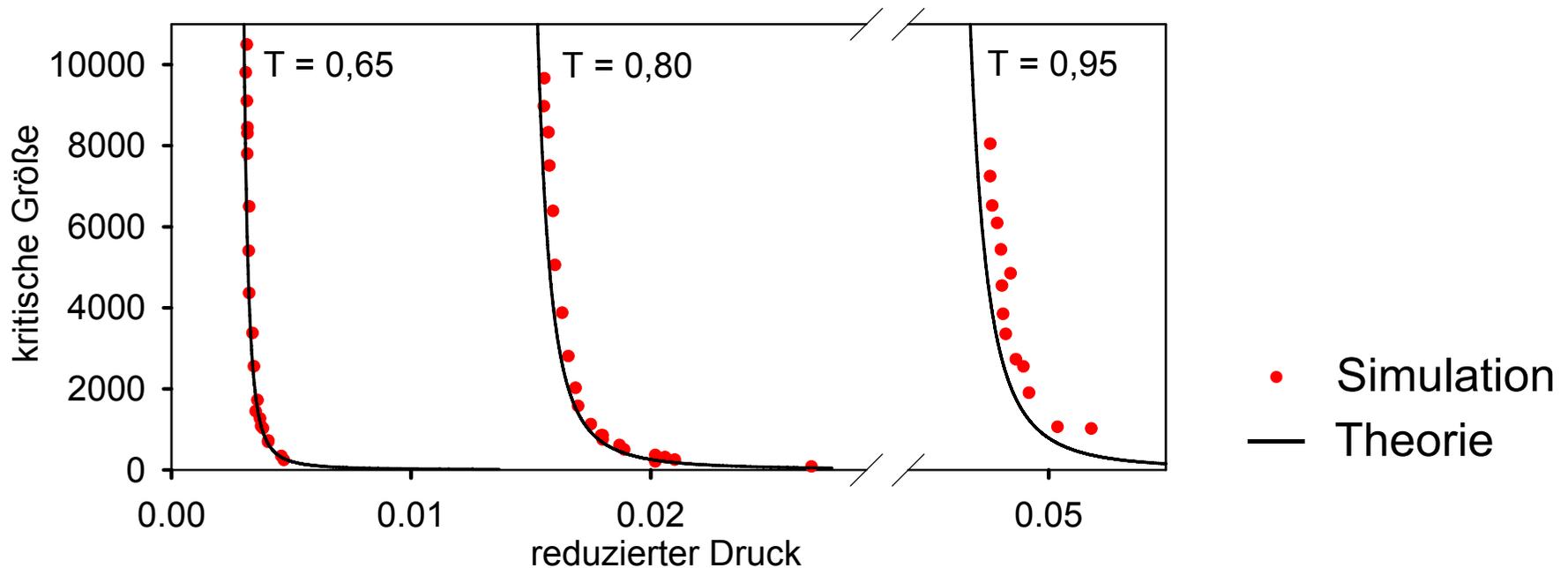
- Falls Tropfengröße konvergiert:
 ... kritischer Nukleus bei T und p_{final} liegt vor!

Kritische Nuklei: Theorie und Simulation

Aktivierung der Kondensation:

Bildung eines kritischen Nukleus aus l^* Molekülen

Klassische Nukleationstheorie: $l^* = \left(\frac{2A_1 \gamma_{\text{planar}}}{3\Delta\mu} \right)^3$



Lennard-Jones-Fluid, bei $r_c = 2,5 \sigma$ stetig abgeschnittenes Potential

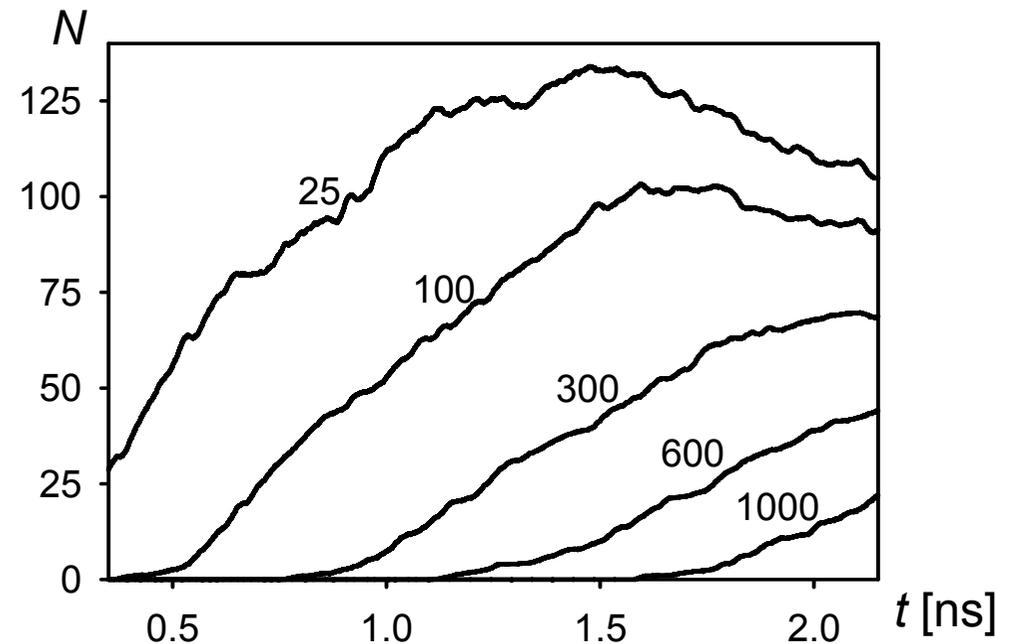
Nukleationsraten aus Clusterstatistiken

- **Experiment:** Anzahl der detektierbaren Tropfen pro Volumen und Zeit
 - maximal messbar ca. 0,0001 mol / (l · s)
- **Theorie:** Kollision kritischer Nuklei mit einzelnen Molekülen
- **Simulation:** Anzahl der «relativ großen» Nuklei pro Volumen und Zeit
 - aufgrund begrenzter Systemgröße und Laufzeit mindestens 1000 mol / (l · s)

Yasuoka und Matsumoto (1998):

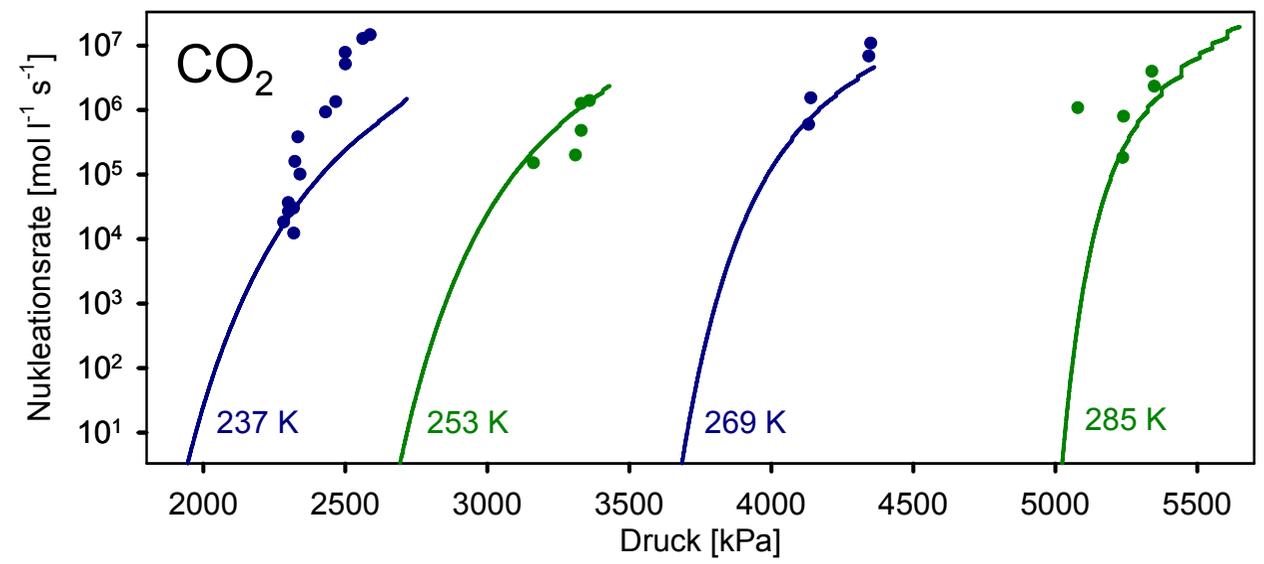
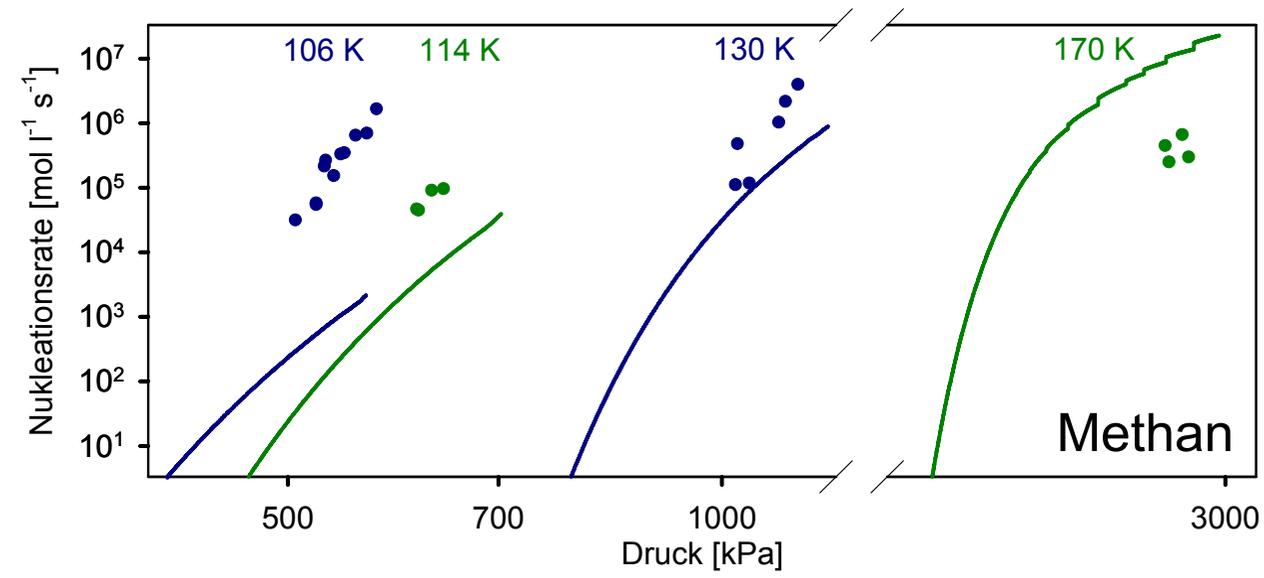
$$J(t) = \lim_{V \rightarrow \infty} \max_{t > t_0} \frac{d}{V dt} \sum_{j \geq t} N(j)$$

Für hinreichend große t ist $J(t)$ bei gleichbleibendem Druck konstant.





Nukleationsraten für Methan und CO₂



Simulation nanoskaliger Kanäle: Projektziele

- Wandstruktur der Kanäle aus Kohlenstoff und Silizium
 - Ebene Geometrie: z. B. Graphit und Graphen
 - Zylindrische Geometrie: z.B. Kohlenstoffnanoröhren
 - In erster Förderperiode charakteristische Längen bis zu 100 nm
- Durch gleichförmige Beschleunigung gesteuerte Strömungen
 - Poiseuilleströmung: zusätzliche Kraft wirkt auf das Fluid
 - Couetteströmung: zusätzliche Kraft wirkt auf den Festkörper
- Erweiterung des **Molekulardynamik**-Programms *mardyn*
 - ... um das molekulare Modell für die Wand
 - ... um die Regelung von Strömungssimulationen

Tersoffpotential für C und Si

Mehrkörperpotential in der *Form* eines Paarpotentials:

$$u_{ij} = c(r_{ij}) \cdot (Ae^{-\lambda r_{ij}} - b_{ij}Be^{-\mu r_{ij}})$$

Stetige **Ausblendung** im Intervall $R \leq r_{ij} \leq S$ durch den Cutoffterm:

$$c(r_{ij}) = \frac{1}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{\pi(r_{ij} - R)}{S - R} \right) \right) \approx \left(\frac{S - r_{ij}}{S - R} \right)^2 \cdot \left(3 - \frac{2(S - r_{ij})}{S - R} \right)$$

... für Kohlenstoff ist $R = 1,8 \text{ \AA}$ und $S = 2,1 \text{ \AA}$.

Mehrkörperterm:

Der **Attraktionskoeffizient** b_{ij} berücksichtigt die Bindungswinkel θ_{ijk} zu benachbarten Zentren k .

Simulationen mit dem Tersoffpotential

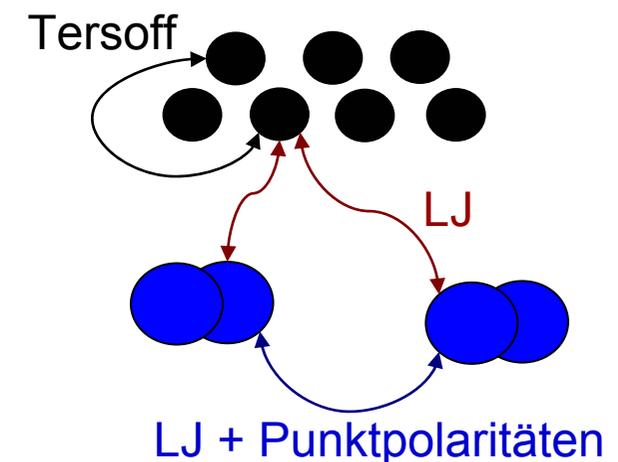
➤ Integrator

- Abschneideradius S des Tersoffpotentials ist sehr kurz
- Exponentielle Terme für Attraktion und Repulsion
- Zeitschritt muss auf etwa 1 fs herabgesetzt werden

➤ Nachbarschaftslisten

- Tersoffpotential betrachtet alle benachbarten Tripel. Deshalb:
 - 1) in *bins* mit Kantenlängen der Größenordnung von r_c einsortieren
 - 2) Paarpotentiale auswerten, Liste erstellen
 - 3) Tersoffpotential auswerten

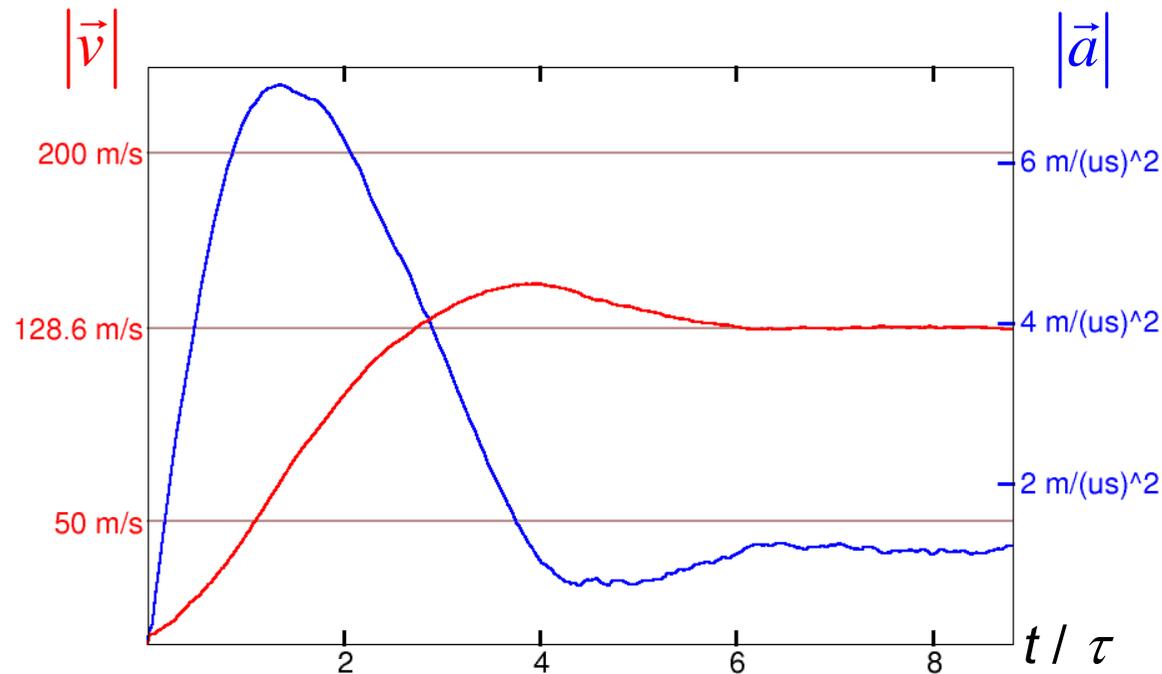
➤ Fluid-Wand-Wechselwirkung



Implementierung der Strömungssimulation

Ziel: Geschwindigkeit \vec{v}_{Ziel} bei möglichst stabiler Beschleunigung \vec{a}

Anpassung der Beschleunigung
$$\frac{d\vec{a}}{dt} = \frac{\vec{v}_{\text{Ziel}} - \vec{v}}{\tau^2} - \frac{d\vec{v}}{\tau dt}$$



Energiesenke:
isokinetischer Thermostat

$$\tau = 10 \text{ ps}$$

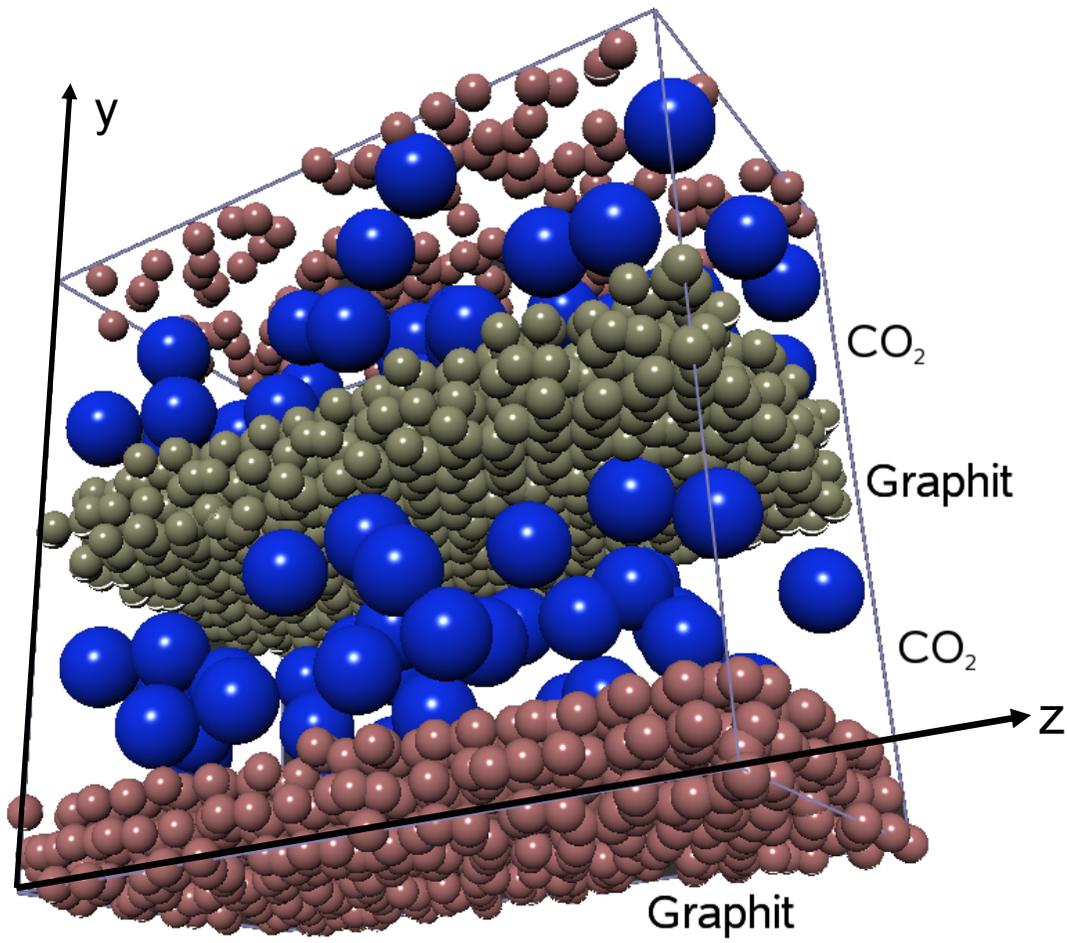
$$N = 130000$$

$$|\vec{v}_{\text{Ziel}}| = 128,6 \text{ m/s}$$

10,0 mol/l Methan (LJ-Fluid) bei 300 K



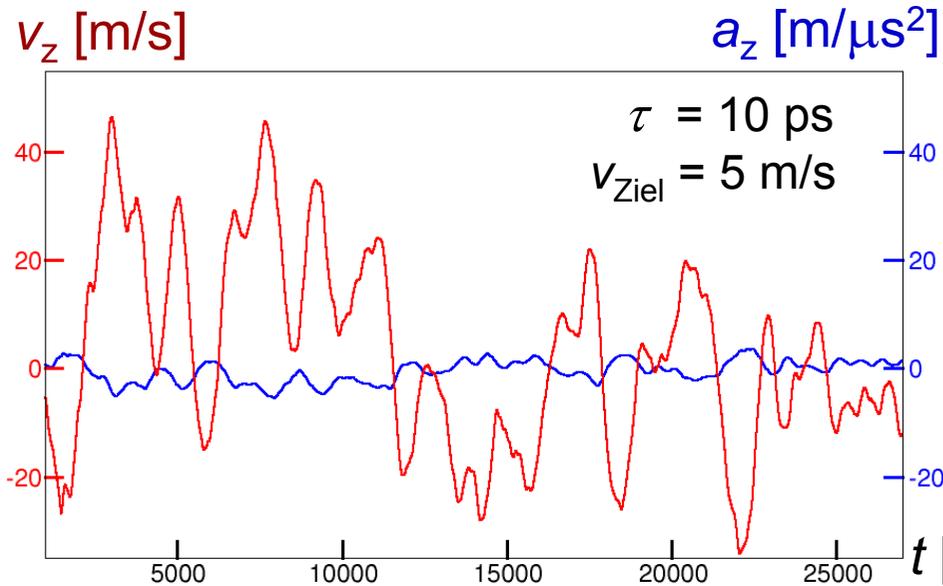
Couetteströmung von CO₂ zwischen Graphitplatten



Die mittlere Graphitplatte soll in z-Richtung bewegt werden.

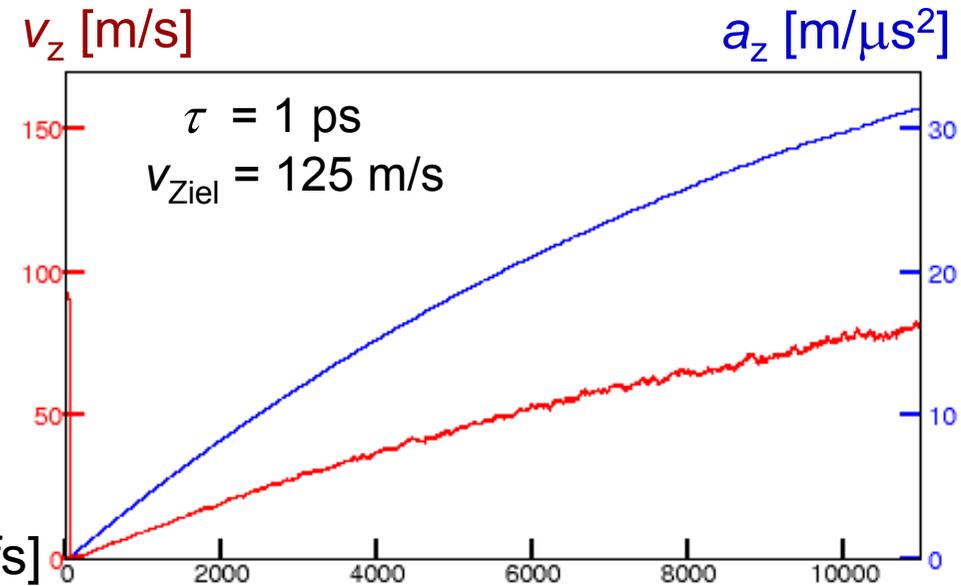
Bewegung der Graphitplatte

Plattenabstand: 100 nm



ohne Thermostat für bewegte Platte
 $T = 290$ K, $N = 64000$, $\rho(\text{CO}_2) = 3,90$ mol/l

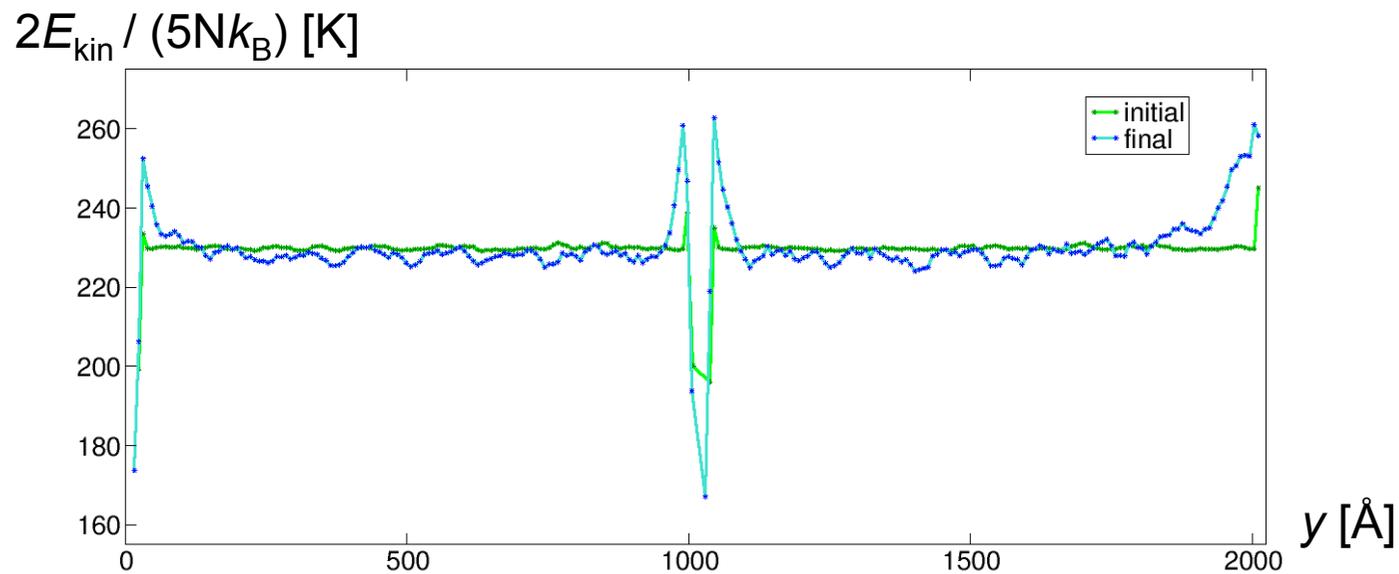
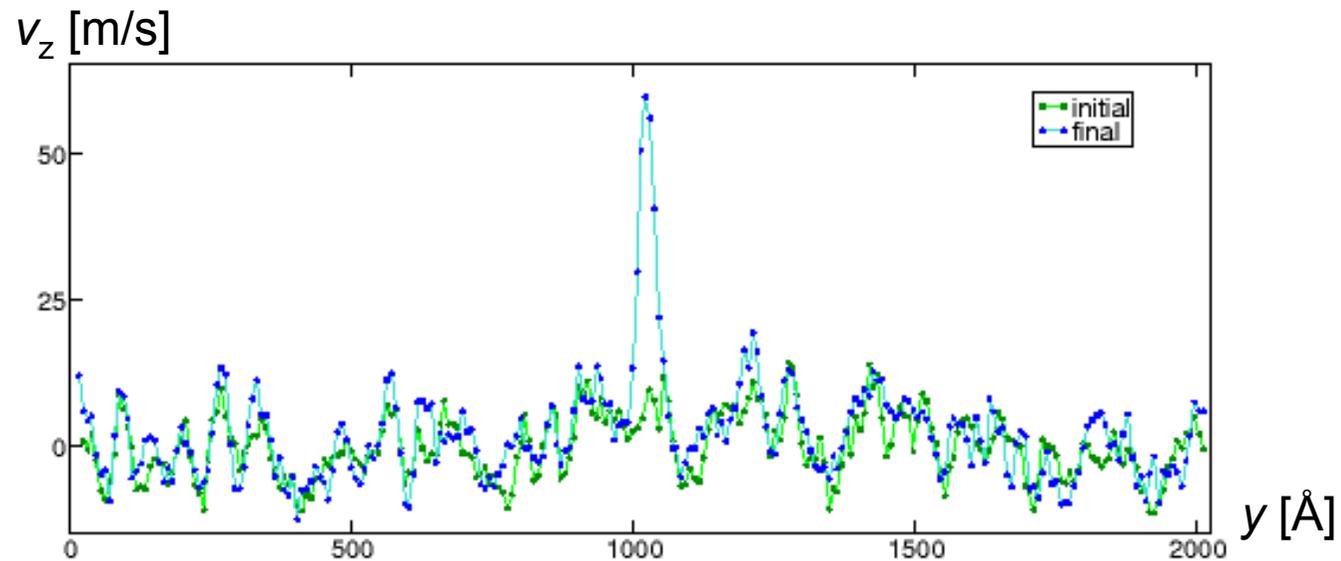
Platte explodiert!



isokinetic Thermostat für bewegte Platte
 $T = 230$ K, $N = 500000$, $\rho(\text{CO}_2) = 0,265$ mol/l

stabiler Verlauf

Profil des eingeschlossenen CO₂-Dampfes



Zusammenfassung

- Die Simulationsergebnisse für Nukleationsraten und die Größe des kritischen Nukleus stimmen qualitativ mit der klassischen Nukleationstheorie überein.
- Das MD-Programm *mardyn* wurde um das Festkörpermodell von Tersoff und um eine Strömungsregelung erweitert.
- MD-Simulationen von Couette- und Poiseuilleströmungen mit Kanaldurchmessern von 100 nm sind bereits jetzt möglich.
- Fluid-Wand-Wechselwirkung muss verbessert werden.